



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 199 59 420 A 1

(5) Int. Cl. 7:
C 08 L 69/00

C 08 L 25/02
C 08 L 51/06
C 08 L 51/10

(21) Aktenzeichen: 199 59 420.1
(22) Anmeldetag: 9. 12. 1999
(43) Offenlegungstag: 13. 6. 2001

DE 199 59 420 A 1

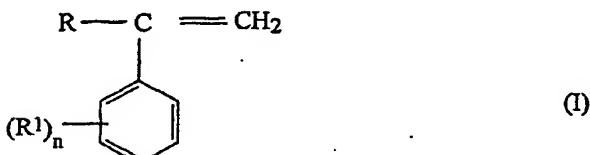
(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Weber, Martin, Dr., 67487 Maikammer, DE;
Hopfenspirger, Xaver, 67454 Haßloch, DE; Laun,
Martin, Dr., 68199 Mannheim, DE; Heckmann,
Walter, Dr., 69469 Weinheim, DE

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Isotrope thermoplastische Formmassen auf Basis von Polycarbonat und Styrolcopolymeren
(57) Die thermoplastische Formmasse enthält die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,
a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,
b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerats B aus
b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen, Propylen, Dienen und Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,
b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage B2 aus
b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I
c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitriils C2,
d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerats D aus
d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymerats D1 aus
d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen D11 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitriils D12,
wobei 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der ...



worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und
b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitriils B22,
c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerats C aus
c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

DE 199 59 420 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft isotrope thermoplastische Formmassen auf Basis von Polycarbonat und Styrolcopolymeren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien, insbesondere zur Herstellung von Karosserieteilen für den Automobilsektor.

Polymerblends aus Polycarbonat und Styrolcopolymeren, wie beispielsweise ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate) oder ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Polymerisate) zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Daher finden diese Formmassen in den verschiedensten Bereichen Verwendung, wie beispielsweise im Automobilbau, im Bausektor, für Büromaschinen, sowie in elektrischen Geräten und Haushaltsgeräten.

In der EP-A-0 522 397 sind thermoplastische Polycarbonatformmassen beschrieben, die neben einem aromatischen Polycarbonat und einem kautschukelastischen Propfpolymerisat sowie Phosphorsäureestern und Antidrippingmitteln auch ein Copolymerisat oder Polykondensat aus Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und thermoplastischen Polyalkylenterphthalaten enthalten können.

Die Polymerblends können durch Zusatz halogenfreier Flammeschutzmittel flammwidrig ausgerüstet werden, so daß die Brandprüfung nach UL-94 in bezug auf die Brandzeiten erfüllt wird. Polycarbonat/ABS-Blends, die eine phosphororganische Verbindung als Brandschutzmittel aufweisen, sind beispielsweise in EP-A-0 558 266 beschrieben.

Es ist bekannt, daß die Morphologie von Polycarbonat/Styrolcopolymer-Blends sehr stark von den Verarbeitungsbedingungen wie der Temperatur, der Schergeschwindigkeit usw. abhängt, was beispielsweise bei größeren Formteilen zu anisotropen mechanischen Eigenschaften führen kann. Dieser Effekt wird durch Zugabe von Verstärkungs- und Füllstoffen noch verstärkt.

Es wurde bereits versucht, durch Zusatz von Polymethylenmethacrylat (PMMA) die Verträglichkeit von Polycarbonat/ABS-Formmassen zu verbessern, siehe J. Appl. Polym. Sci. 69, 533 (1998).

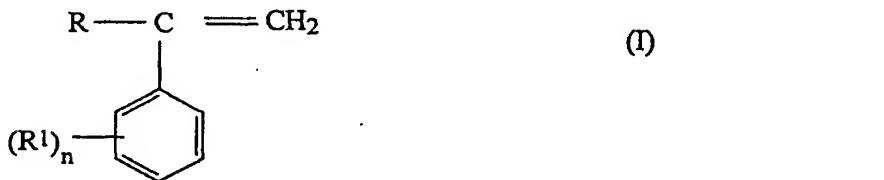
Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften kann hierdurch jedoch häufig noch nicht zufriedenstellend verminder werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Formmassen auf Basis von Polycarbonat und Styrolcopolymeren, die zusätzlich Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten können und die im Vergleich zu den bekannten Formmassen möglichst isotrope mechanische Eigenschaften aufweisen.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß Umsetzungsprodukte aus speziellen thermoplastischen Styrolcopolymeren mit thermoplastischen Polyesteren den Verarbeitungseinfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Polycarbonat/Styrolcopolymer-Blends reduzieren und zu weitgehend isotropen mechanischen Eigenschaften in den erhaltenen Formkörpern führen.

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,

- 35 a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,
- b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus
 - b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen, Propylen, Dienen oder Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,
 - b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfauflage B2 aus
 - b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B2.1 der allgemeinen Formel I



- 45 worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und
 - b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,
- 50 c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus
 - c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
 - c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,
- 55 d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats D aus
 - d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymer D1 aus
 - d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen D11 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
 - d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils D12, wobei 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten D11 und D12 ersetzt sind durch Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl- und/oder Oxazolingeruppen aufweisen,
 - d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
- 60 e) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füll- oder Verstärkungsstoffs E
- f) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer niedermolekularen organischen Säure F,
- g) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,

h) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.

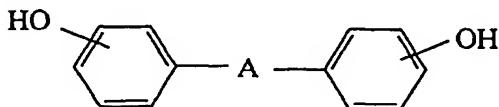
Nachstehend werden die bevorzugten Komponenten A bis H erläutert.

Komponente A

5

Die Komponente A ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 10 bis 93, insbesondere 50 bis 70 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt werden als Komponente A halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel II



(II)

15

worin A eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆- Cycloalkylidengruppe sowie -S- oder -SO₂ bedeutet.

Bevorzugte Diphenole der Formel II sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxyphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel II sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-A 33 34 782).

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langketige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butylbutyl)-phenol, gemäß DE-A 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenol, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind; wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Komponente B

50

Die Komponente B ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten.

Die Komponente B ist vorzugsweise halogenfrei.

Die Ppropfpolymerate B sind aufgebaut aus

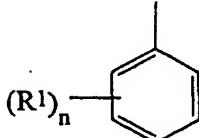
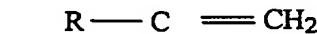
55

b1) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

b2) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Ppropfaulage B2 aus

b21) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I

60



65

worin R ein C₁- bis C₈ Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und b22) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

5 Für die Ppropfgrundlage B1 kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z. B. Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkyresten der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können, auf der Basis von Ethylen, Propylen, auf der Basis von Dienen wie Butadien oder auf der Basis von Siloxanen. Als Propfkautschuk ergeben sich dann ASA-, ABS- bzw. Polysiloxankautschuke.

10 Bevorzugt sind Ppropfgrundlagen B1, die aufgebaut sind aus

- b11) 60 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 69 bis 79 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethyl-hexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat
- 15 b12) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethyläther oder deren Mischungen
- b13) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise 20 bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13, wobei die Summe von B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren B13 eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

Diese Art von Ppropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

30 Von den Ppropfaflagen B2 sind diejenigen bevorzugt, in denen B21 Styrol oder α-Methylstyrol oder deren Mischungen und B22 Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α-Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Ppropfaflagen sind erhältlich durch Copolymerisation oder Komponenten B21 und B22.

35 Die Ppropfgrundlage B1 der Ppropfpolymerisate B, die aus den Komponenten B11, gegebenenfalls B12 und B13 aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

Die Herstellung der Propfpolymerisate B kann beispielsweise nach der in der DE-C512 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

40 Der Aufbau der Ppropfaflage (Ppropfhülle) der Propfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen. Im Falle des einstufigen Aufbaus der Ppropfhülle wird ein Gemisch der Monomeren B21 und B22 in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich von 95 : 5 bis 50 : 50, vorzugsweise von 90 : 10 bis 65 : 35 in Gegenwart des Elastomeren B1, in an sich bekannter Weise (vgl. z. B. DE-A 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

45 Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Ppropfhülle B2 macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf B2, aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen B21 verwendet.

Die 2. Stufe der Ppropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf B2 aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren B21 und den Nitrilen B22 im Gewichtsverhältnis B21/B22 von im allgemeinen 90 : 10 bis 60 : 40, insbesondere 80 : 20 bis 70 : 30 angewendet.

50 Die Bedingungen der Ppropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z. B. in der DE-A 28 26 925 beschrieben.

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Ppropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

55 Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z. B. durch Agglomeration, vergrößert, so daß der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Ppropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 30 : 70 eingesetzt.

60 Der chemische Aufbau der beiden Ppropfpolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Ppropfpolymerisates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere ein grob- und ein feinteiliges Ppropfpolymerisat aufweist, sind z. B. in der DE-A 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere eine zweistufige Ppropfhülle aufweist, sind aus EP-A-0 111 260 bekannt.

65

Komponente C

Die Komponente C ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 3 bis 50,

insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Sie ist vorzugsweise halogenfrei.
Die Copolymerate C sind erfundungsgemäß aus

c1) 60 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
c2) 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut.

Die Copolymerate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerate C sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymerate gleichzeitig eingesetzt werden.

Solche Copolymerate entstehen häufig bei der Pfpolymerisation zur Herstellung der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepumpt werden.

Die Copolymerate C sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massenpolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160, vorzugsweise 60 bis 110 ml/g (gemessen in 0,5%-iger DMF-Lösung bei 23°C) auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

Komponente D

20

Die Komponente D ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 15 Gew.-% enthalten. Das Copolymerat D wird vorzugsweise durch Schmelzecomoundierung der Komponenten D1 und D2 erhalten.

Der Anteil der Komponente D1 beträgt vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, der Anteil der Komponente D2 ebenfalls vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Dabei beträgt der Anteil der Comonomere mit funktionellen Gruppen, bezogen auf die Komponente D1, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

Die Komponente D1 kann wie die Komponente C aufgebaut sein, mit dem Unterschied des zusätzlichen Vorliegens der Comonomere mit Epoxi-, Hydroxy-, Carboxyl- und/oder Oxazolin-Gruppen. Es kann somit auf die vorstehende Beschreibung verwiesen werden. Die Herstellung der Komponente D1 kann wie für die Komponente C beschrieben erfolgen. Zudem kann auch eine polymeranaloge Umsetzung von Acrylnitril-haltigen Copolymeren mit Aminoethanol zu Oxazolinen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in EP-A-0 791 606 beschrieben ist.

Als Komponente D2 wird vorzugsweise ein thermoplastischer Polyester mit aliphatischen Dioleinheiten eingesetzt.

Unter einem thermoplastischen Polyester D2 werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht Polycarbonate verstanden, wie sie als Komponente A eingesetzt werden können. Die thermoplastischen Polyester leiten sich bevorzugt von aliphatischen Dihydroxyverbindungen und aromatischen Dicarbonsäuren ab.

Eine Gruppe bevorzugter teilaromatischer Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure wie oben beschrieben stammt.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Die aromatischen Dicarbonsäuren weisen in der Regel von 8 bis 30 C-Atome auf. Der bzw. die aromatischen Ringe können substituiert sein, z. B. mit einem oder mehreren C₁- bis C₄ Alkylresten wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder t-Butyl. Als bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure zu nennen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von 20 bis 50 mol% Isophthalsäure und 50 bis 80 mol% Terephthalsäure.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecanedisäure und Cyclohexanedicarbonsäuren ersetzt sein.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexanediol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte thermoplastische Polyester D2 sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Die Viskositätszahl der Polyester D2 liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 100 bis 150 (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C)).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylengruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylengruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z. B. Potentiometrie) bestimmt.

Die Herstellung der Komponente D aus den Komponenten D1 und D2 erfolgt vorzugsweise durch Schmelzecompoundierung, insbesondere in einem Schmelzemischaggregat, wie einem Extruder, Kneter, Banbury-Mischer bei Temperaturen von vorzugsweise 240 bis 300°C und Verweilzeiten von vorzugsweise 0,5 bis 30 Minuten.

5

Komponente E

Die Komponente E wird in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 35 und insbesondere 0 (bei Vorliegen 5) bis 20 Gew.-% eingesetzt. Dabei können Teilchen- oder faserförmige Füllstoffe oder deren Gemische eingesetzt werden.

10 Beispiele faserförmiger Füll- oder Verstärkungsstoffe sind -Kohlenstofffasern, Kaliumtitatanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 5 bis 20 µm.

15 Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Kohlenstoff oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

20 Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talcum Chlorit, Phlogopith, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Kaolin, besonders kalzinerter Kaolin.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 µm, bevorzugt weniger als 40 µm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

25 Die Teilchendurchmesser können dabei z. B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, der weniger als 40 µm beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinsten Ausdehnung).

30 Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talcum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talcum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 µm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25; jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm und einem Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

35 Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen aus 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-% teilchenförmigen mineralischen Füllstoffen und 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 95 Gew.-% faserförmigen Füllstoffen, wobei mindestens 50 Gew.-% der faserförmigen Füllstoffe eine Länge von mehr als 50 µm, insbesondere mehr als 60 µm, aufweisen. Die Länge bezieht sich dabei auf das fertige Produkt.

40 Als Füllstoffe können zudem Metallflocken (wie Aluminiumflocken von Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, teilbeschichtete Füllstoffe wie Nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, eingesetzt werden. Insbesondere kommen Al-Flocken (K 102 von Transmet) für EMI-Zwecke (electromagnetic interference) wie auch Abmischungen mit zusätzlichen Kohlenstofffasern, Leitfähigkeitsruß, oder Nickel beschichteten C-Fasern.

Komponente F

50 Die Komponente F ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,8, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,1) bis 0,5 Gew.-% enthalten.

Komponente F ist eine niedermolekulare halogenfreie organische Säure.

Unter niedermolekular im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bis zu mehrkernige, beispielsweise bis zu fünf-kernige Verbindungen, insbesondere monomolekulare Verbindungen verstanden.

55 Die Säuren sind erfundungsgemäß halogenfrei, d. h. enthalten im molekularen Gerüst keine Halogene. Säuren, die geringfügige halogenhaltige Verunreinigungen aufweisen, sind dagegen erfundungsgemäß mit umfaßt.

Unter Säuren in Sinne der Erfindung werden auch deren Hydrate verstanden.

Vorteilhafterweise werden Säuren eingesetzt, die bei den Verarbeitungstemperaturen nicht oder nur gering flüchtig sind bzw. sich bei Temperaturen von bis zu etwa 300°C nicht zersetzen.

Die Säuren können eine, zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu zehn Säuregruppen enthalten.

60 Bevorzugt werden organische Säuren eingesetzt. Es kommen sowohl aromatische als auch aliphatische Säuren in Betracht. Ebenso können aliphatisch/aromatische Säuren verwendet werden. Zu den bevorzugten Säuren zählen Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Mandelsäure oder Weinsäure.

65 Besonders bevorzugt werden Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Mischungen eingesetzt. Beispielsweise kann darin der Gewichtsanteil der Zitronensäure von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90% und der der p-Toluolsulfonsäure entsprechend von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90% betragen.

Komponente G

Komponente G ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-% enthalten.

Als Komponente G können alle bekannten üblichen phosphorhaltigen Flammeschutzmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden die in der DE-A-40 34 336 und/oder die in der EP-A 0 522 397 aufgeführten Flammeschutzmittel eingesetzt. Beispiele sind Tri-(2,6-dimethylphenyl)phosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Diphenyl-2-ethyl-cresylphosphat, Diphenyl-cresylphosphat, Tri(isopropylphenyl)phosphat sowie Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-bis-phenyl(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-phenylethylphenyl]ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-methyl-1 phenylethylphenyl]ester und Phosphorsäure-phenyl-bis-[4-(1-phenethyl)-2,6-dimethylphenyl]ester. Sie können auch im Gemisch mit Triphenylphosphinoxid oder Tri-(2,6-dimethylphenyl) phosphinoxid eingesetzt werden.

Zudem sind als Flammeschutzmittel Resorcinoldiphosphat und entsprechend höhere Oligomere, Hydrochinondiphosphat und entsprechende höhere Oligomere bevorzugt.

Komponente H

Komponente H wird in Mengen von 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammeschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 3,5 und insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,5) bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titanoxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titanoxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfundungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfundungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumoxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfundungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z. B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Natrium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chloriden, Bromiden und Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche n-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z. B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiel für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrins mit langketigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z. B. Distearylketon, eingesetzt werden.

Weiterhin können auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere als Gleit- und Entformungsmittel verwendet werden.

Insbesondere vorteilhaft ist der Einsatz von UV- und Wärmestabilisatoren für Polycarbonat und Styrolcopolymeren. Beispiele geeigneter Stabilisatoren sind zudem in DE-A-44 19 897 aufgeführt. Weiterhin können Umemesterungsinhibitoren, wie Phosphate, Phosphite oder Phosphonite enthalten sein.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung unter Entfernen der Lösungsmittel ist möglich. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische von Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische von Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol. Vorzugsweise wird ohne chlorhaltige Lösungsmittel gearbeitet. Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der beispielsweise trockenen Komponenten A bis D und gegebenenfalls E bis H kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht das Mischen bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten gegebenenfalls zuvor aus der bei der

Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

5 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern eingesetzt werden. Zudem können sie besonders bevorzugt zur Herstellung von Karosserieteilen im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von großflächigen Automobilaußenteilen eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft auch entsprechende Formkörper, Fasern oder Folien sowie Karosserieteile von Kraftfahrzeugen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10

Beispiele

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden aus der integralen Massenverteilung an einer veraschten und mittels Ultraschall dispergierten Probe bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z., und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796 bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A: Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer Viskositätszahl von 61,3 ml/g, gemessen an einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Methylenechlorid bei 23°C.

B1: Ein feinteiliges Ppropfpolymersat, hergestellt aus

30 β1) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodeceny lacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C₁₂-C₁₈ Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Röhren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodeceny lacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt, und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

35 β2) 150 g des nach β1 erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75 : 25) und 60 g Wasser gemischt und unter Röhren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Ppropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropfmischpolymerisats betrug 35%, die Teilchengröße 91 nm.

40 B2: Ein grobteiliges Ppropfpolymersat, das folgendermaßen hergestellt wurde:

45 β3) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β1 hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclodeceny lacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).

50 β4) 150 g des nach β3 hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Röhren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Ppropfmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropfmischpolymerisats wurde zu 35% ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.

60 C: Copolymer aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 72 ml/g (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C).

D: Erhalten durch Extrusion von 50 Gew.-% eines Copolymeren bestehend aus 74 Gew.-% Styrol-, 24,2 Gew.-% Acrylnitril- und 1,8 Gew.-% Vinyloxazolin-Einheiten mit einer Viskositätszahl von 76 ml/g (gemessen in einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C) mit 50 Gew.-% eines Polybutylenterephthalats, z. B. Ultradur® B 4520 der BASF AG, charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 130 (gemessen in 0,5 Gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol).

E1: Talkum IT-Extra, Hersteller Norwegian Talc

X₁₀ = 1,7 µm, X₉₀ = 10,82 µm [Bestimmt mittels Laserbeugung, wobei die Mineralien in einer Suspensionszelle in

einem VE-Wasser/1% CV-K8-Tensid-Gemisch (Vertreiber: CV-Chemievertrieb, Hannover) homogenisiert wurden (Magnetrührer, Drehzahl 60 min⁻¹).

pH-Wert der wässrigen Suspension: 8,5

E2: Glasfaser mit einer Epoxysilan-Schichte und einem Faserdurchmesser von 10 µm (z. B. PPG 3786)

E3: Glasfaser mit einer Epoxysilan-Schichte und einem Faserdurchmesser von 6 µm

5

F: Zitronensäure-Hydrat, Reinheit 99% von Aldrich

H: Ein hochmolekularer Mehrkomponentenester mit einer Viskosität von 110 bis 150 mPa · s bei 80°C (Loxiol®G 70S von Henkel).

70S

G

10

Herstellung der thermoplastischen Formmassen

Die Komponenten A bis H wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 von Werner & Pfleiderer) bei 250 bis 280°C gemischt, als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert.

15

Das getrocknete Granulat wurde bei 260 bis 280°C zu Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern, Rundscheiben (60×3 mm) und Platten (1200×300×3 mm) verarbeitet, die Werkzeugtemperatur betrug 80°C.

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460 mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde an Normkleinstäben ermittelt.

20

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 260°C und 5 kg Belastung bestimmt.

25

Das Bruchverhalten wurde mittels des Durchstoßtests nach DIN 53 443 bei -30°C geprüft.

Die Kerbschlagzähigkeit wurde nach ISO 179 leA bei Raumtemperatur an ISO-Stäben geprüft. Die thermische Ausdehnung (CTE) wurde nach DIN 53752, Verfahren A, an jeweils 2 Probekörpern (10×10×4) bestimmt. Angegeben sind die in Längsrichtung bei 25°C gemessenen Werte.

25

Zur Prüfung der Anisotropie der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Platten ISO-Probekörper parallel und senkrecht zur Fließrichtung entnommen und vermessen. Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

30

Die Bestimmung der Faserlängen wurde folgendermaßen durchgeführt:

Die mittlere Länge (Zahlenmittelwert) der Fasern wurde am Glührückstand von Formkörpern bestimmt. Dazu wurde der Glührückstand in Zeiss-Immersionssöl aufgeschwemmt. Um eine Unterscheidung zwischen den Füllstoffpartikeln und den Fasern zu gewährleisten, wurde die Länge von mindestens 100 Fasern manuell bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet.

35

Tabelle 1

| Formmasse Nr. | VI | 1 | V2 | 2 | V3 | 3 | V4 | 4 | 5 |
|---------------------|------|------|------|------|----|------|------|------|------|
| Komponente [Gew.-%] | | | | | | | | | |
| A | 61,2 | 58,8 | 61,1 | 58,7 | 60 | 57,5 | 63 | 60,5 | 60,5 |
| B1 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 10 | 10 | 8 | 8 | 8 |
| B2 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 6,6 | 10 | 10 | 8 | 8 | 8 |
| C | 13,1 | 10,5 | 13,0 | 10,4 | 20 | 17,5 | 12,8 | 10,3 | 10,3 |
| D | - | 5 | - | 5 | - | 5 | - | 5 | 5 |
| E1 | 12 | 12 | 12 | 12 | - | - | 7 | 7 | 7 |
| E2 | - | - | - | - | - | - | 1 | 1 | - |
| E3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 |
| F | - | - | 0,2 | 0,2 | - | - | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| H | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | - | - | - | - |

40

45

50

55

60

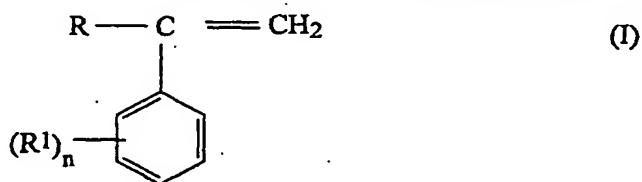
65

| | Formmasse Nr. | V1 | 1 | V2 | 2 | V3 | 3 | V4 | 4 | 5 |
|----|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 5 | Vicat B [°C] | 131 | 129 | 130 | 130 | 122 | 120 | 132 | 131 | 132 |
| 10 | W _s -30 °C [nm] | 65 | 69 | 70 | 78 | 75 | 87 | 76 | 82 | 86 |
| 15 | MVI [ml/10 min] | 11 | 11 | 10 | 11 | 13 | 13 | 10 | 10 | 10 |
| 20 | ak senkrecht [kJ/m ²] | 27 | 31 | 34 | 43 | 87 | 91 | 39 | 45 | 51 |
| 25 | ak parallel [kJ/m ²] | 11 | 22 | 13 | 25 | 43 | 71 | 14 | 27 | 33 |

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch hohe Zähigkeit, d. h. hohe Durchstoßarbeit bei -30°C und hohe Wärmeformbeständigkeit aus. Die Isotropie der mechanischen Eigenschaften wird, wie am Beispiel der Kerbschlagzähigkeit gezeigt, durch Zusatz von Komponente D wesentlich verbessert. Die Werte für ak senkrecht und ak parallel liegen für die erfindungsgemäßen Formmassen wesentlich näher beieinander als für die Vergleichsmassen. Aufgrund ihrer geringen thermischen Ausdehnung eignen sich die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zur Herstellung großflächiger Teile für den Fahrzeugbau.

35 Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,
 - a) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,
 - b) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats B aus
 - b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen, Propylen; Dienen und Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,
 - b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage B2 aus
 - b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I



55 worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und
 b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,
 c) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus

- c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C 1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
- c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,

 d) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats D aus

- d1) 5 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymers D1 aus
 - d11) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen D11 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
 - d12) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils D 12,
 wobei 0,2 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Summe der Komponenten D 11 und D 12 ersetzt sind durch Monomere, die Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl- und/Oxazolringgruppen aufweisen,

DE 199 59 420 A 1

- d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
- e) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füll- oder Verstärkungsstoffs E
- f) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer niedermolekularen organischen Säure F,
- g) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,
- h) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polycarbonate der Komponente A auf Diphenolen der allgemeinen Formel II



basisieren, worin A eine Einfachbindung, eine C₁₋₃-Alkylen-, eine C₂₋₃-Alkyliden-, eine C₃₋₆-Cycloalkyliden-Gruppe, sowie -S- oder -SO₂- bedeutet.

3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfpfgrundlage B1 der Komponente B aufgebaut ist aus

- b11 70 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,
- b12 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 oder deren Mischungen,
- b13 0,1 bis 5 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13,

wobei die Gesamtmenge der Komponenten B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C aus 70 bis 85 Gew.-% Styrol und 15 bis 30 Gew.-% Acrylnitril aufgebaut ist.

5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D durch Schmelzcompoundierung der Komponenten D1 und D2 erhalten wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Mischen der Komponenten A bis D und gegebenenfalls E bis H.

7. Verwendung von Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung von Karosserieteilen.

9. Formkörper, Fasern und Folien aus einer Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Formkörper nach Anspruch 9 in Form von Karosserieteilen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65